

Translation from Japanese

19. Japanese Patent Office (JP)

11. Patent Laid Open No:
8-222374

12. Official Gazette for Patent Publications (A)

43. Laid-Open Date: August 30, 1996

(51) <u>Int. Cl.</u> ⁶	<u>Class.</u>	<u>Internal Office</u>	
	<u>Symbols</u>	<u>Registr. Nos.</u>	<u>F I</u>
H 05 B 33/22 33/28			H 05 B 33/22 33/28

Request for Examination: Not submitted Number of Claims: 5 OL (Total of 7 pages [in original])

21. Application No.: 7-24331	71. Applicant: 000183646 Idemitsu Kosan Co., Ltd. 3-1-1 Marunouchi, Chiyoda-ku Tokyo
22. Filing Date: February 13, 1995	72. Inventor: Hiroaki Nakamura Idemitsu Kosan Co., Ltd. 1280 Kamiizumi, Sodegaura Chiba Prefecture
	72. Inventor: Chishio Hosokawa Idemitsu Kosan Co., Ltd. 1280 Kamiizumi, Sodegaura Chiba Prefecture
	74. Agent: Tamotsu Otani, patent attorney

54. [Title of the Invention]: **Organic Electroluminescence Element**

57. [Abstract]:

[Object]

To provide an organic electroluminescence element (EL element) that prevents reflection of external light and improves contrast.

[Structure]

An organic EL element that sandwiches an organic light emitting layer and a charge injection light absorption diffusion layer between a pair of electrodes, at least one of which is transparent or semi-transparent, and for an organic EL element that sandwiches an organic light emitting layer between a pair of electrodes, an organic EL element for which one of said electrodes is transparent or semi-transparent and for which the other has light absorption diffusion properties.

Claims

[Claim 1]

An organic electroluminescence element that sandwiches an organic light emitting layer and a charge injection light absorption diffusion layer between a pair of electrodes at least one of which is transparent or semi-transparent.

[Claim 2]

The organic electroluminescence element of claim 1 wherein sandwiched between a pair of electrodes are (a) an organic light emitting layer, (b) a hole injection layer and/or an electron injection layer, and (c) a charge injection light absorption diffusion layer.

[Claim 3]

The organic electroluminescence element of claim 2 wherein the element structure is (A) positive electrode/hole injection layer/light absorption diffusion layer/organic light emitting layer/negative electrode, (B) positive electrode/hole injection layer/light absorption diffusion layer/organic light emitting layer/electron injection layer/negative electrode, (C) positive electrode/light absorption diffusion layer/hole injection layer/organic light emitting layer/negative electrode, (D) positive electrode/light absorption diffusion layer/hole injection layer/organic light emitting layer/electron injection layer/negative electrode, (E) positive electrode/hole injection layer/organic light emitting layer/light absorption diffusion layer/negative electrode, (F) positive electrode/hole injection layer/organic light emitting layer/electron injection layer/light absorption diffusion layer/negative

electrode, or (G) positive electrode/hole injection layer/organic light emitting layer/light absorption diffusion layer/electron injection layer/negative electrode.

[Claim 4]

The organic electroluminescence element of claim 1 wherein for an element structure whereby between a pair of electrodes are sandwiched an organic light emitting layer and a hole injection layer and/or electron injection layer, the hole injection layer and/or electron injection layer have light absorption diffusion properties.

[Claim 5]

An organic electroluminescence element characterized in that for an organic electroluminescence element which sandwiches an organic light emitting layer between a pair of electrodes, one of said electrodes is transparent or semi-transparent, and the other has light absorption diffusion properties.

Detailed Description of the Invention

[0001]

[Industrial Field of Application]

The present invention relates to an organic electroluminescence (hereafter abbreviated as EL) element, and more specifically relates to an organic EL element that prevents reflection of external light and markedly improves contrast by either providing a light absorption diffusion layer together with the organic light emitting layer between a pair of electrodes or by one of the pair of electrodes having light absorption diffusion properties.

[0002]

[Prior Art]

An EL element that uses electroluminescence has characteristics such as having high visibility because it is auto light emitting, and having excellent shock-resistant properties because it is a completely solid state component, so such devices are being noticed for use as light emitting elements for various display devices. EL elements include inorganic EL elements that use inorganic compounds as their light emitting material and organic EL elements that use organic compounds,

and of these, the organic EL elements can have a significantly lower applied voltage, so there is active research for putting these into practical use as the next generation display elements. The aforementioned organic EL element is equipped with an organic compound layer that includes at least a light emitting layer, and a pair of electrodes that sandwiches this organic compound layer, and specifically, known examples of this have structures such as a base structure of positive electrode/light emitting layer/negative electrode, with a hole injection layer or electron injection layer provided with this as appropriate, resulting in structures, for example, such as positive electrode/hole injection layer/light emitting layer/negative electrode or positive electrode/hole injection layer/light emitting layer/electron injection layer/negative electrode. Said hole injection layer has a function of conveying holes injected from the positive electrode to the light emitting layer, and the electron injection layer has the function of conveying electrons injected from the negative electrode to the light emitting layer. Then, by having said hole injection layer interposed between the light emitting layer and the positive electrode, more holes are injected to the light emitting layer with a lower electrical field, and furthermore, it is known that for electrons injected from the negative electrode or electron injection layer to the light emitting layer, the hole injection layer does not transport electrons, so they are accumulated at the boundary between the hole injection layer and light emitting layer, increasing the light emission efficiency.

[0003]

For an organic EL element with this kind of structure, when a voltage is applied between the pair of electrodes, at the light emitting layer, an exciton is generated by the re-bonding of an electron injected from the negative electrode and a hole injected from the positive electrode, and light is emitted by the radiation deactivating process of this exciton. At least one of the electrodes of the pair is semi-transparent, and the light is emitted to the outside through an electrode that is transparent or semi-transparent. However, for prior art organic EL elements, as described previously, by applying a voltage to an organic function layer made from an organic light emitting layer and in some cases layers such as a hole injection layer or electron injection layer, light is emitted. This light is then fetched from the transparent substrate side, so, for example with radiation of external light from a metal negative electrode, there was the problem of a marked decrease in contrast. There were the same types of problems for inorganic EL elements as well. To solve this kind of problem, for

example, an organic EL element that has a light absorbing diffusion layer on the outside of the electrode has been proposed (Unexamined Patent No. 6-5367). However, for this EL element, it is necessary to make the metal electrode very thin so as to be semi-transparent, and as a result there was the problem that it was not possible to avoid a decrease in the charge injection properties from said electrode. Meanwhile, inorganic EL elements that have a light absorption layer or light absorption electrode have been disclosed, (International Examined Patent 94-14298 and International Examined Patent 94-14299), but this inorganic EL element has a structure whereby the light emitting layer is sandwiched by insulation layers, so the material disclosed therein cannot be applied for items for which light emission occurs due to charge injection as is the case with organic EL elements.

[0004]

[Problems that the Invention Is to Solve]

The goal of the present invention is to provide an organic EL element that improves this kind of disadvantage that prior art organic EL elements have and to prevent external light reflection and to markedly improve contrast.

[0005]

[Means for Resolving the Problems]

As a result of intense research by the inventors to develop an organic EL element that improves contrast, the inventors discovered that suitable for the purpose of the invention is an element for which in addition to an organic light emitting layer, there is provided between the pair of electrodes, at least one of which is transparent or semi-transparent, a charge injection light absorption diffusion layer or an element for which one of the electrodes of a pair is transparent or semi-transparent and the other has light absorption diffusion properties. The present invention was created based on knowledge related to this. Specifically, the first purpose of the present invention is to provide an organic EL element for which an organic light emitting layer and a charge injection light absorption diffusion layer are sandwiched between a pair of electrodes, at least one of which is transparent or semi-transparent. The second purpose of the present invention is to provide an organic EL element characterized in that for an organic EL element for which an organic light emitting layer is sandwiched between a pair of electrodes, one of said electrodes is transparent or semi-transparent,

and the other has light absorption diffusion properties. The organic EL element of the first invention has an organic light emitting layer and a charge injection light absorption diffusion layer sandwiched between a pair of electrodes as essential structural layers. For this element, the aforementioned pair of electrodes must have at least one be transparent or semi-transparent, and organic EL elements are normally produced by layering the electrodes and each layer on a substrate made from glass or plastic, etc., so when only the electrode in contact with said substrate is transparent or semi-transparent, the substrate must also be transparent or semi-transparent. The aforementioned charge injection light absorption diffusion layer has both functions of light absorption diffusion and charge injection, and here, light absorption diffusion means the effect of absorption or diffusion of visible light, while charge injection means the effect of receiving electrons or holes from an electrode or charge injection layer and transferring this to the charge injection layer or light emitting layer that contacts the light absorption diffusion layer. For an organic EL element, holes from a positive electrode are injected to the light emitting layer through the hole injection layer that is sometimes provided, while electrons from a negative electrode are injected to the light emitting layer through an electron injection layer that is sometimes provided, and light emission is caused by the re-bonding of electrons and holes here, so it is necessary that the light absorption diffusion layer provided between electrodes also have charge injection properties. Specifically, when providing a light absorption diffusion layer between a negative electrode and light emitting layer, said light absorption diffusion layer must be equipped with at least the electron injection properties of the charge injection properties. Conversely, when providing a light absorption diffusion layer between a positive electrode and light emitting layer, said light absorption diffusion layer must be equipped with at least the hole injection properties of the charge injection properties.

[0006]

There are various embodiments for the organic EL element of this first invention, with examples of preferred embodiments including (1) for a prior art organic EL element for which an organic function layer that includes an organic light emitting layer as an essential structural layer is sandwiched between a pair of electrodes, a charge injection light absorption diffusion layer is further provided between the pair of electrodes, and (2) for a prior art organic EL element for which an organic function layer including an organic light emitting layer and a hole injection layer and/or an electron

injection layer is sandwiched between a pair of electrodes, the hole injection layer and/or electron injection layer have been given a light absorption diffusion property function. For the structure of the organic EL element of the embodiment of (1) noted above, any structure for which an organic light emitting layer and a charge injection light absorption diffusion layer are sandwiched as essential structural layers between a pair of electrodes is acceptable, and there are no special restrictions, but a preferable example would be an element for which (a) an organic light emitting layer and/or electron injection layer, and (b) a hole injection layer, and (c) a charge injection light absorption diffusion layer are sandwiched between a pair of electrodes. As specific examples of this type of element, for element structures such as the following:

- (1) Positive electrode/organic light emitting layer/negative electrode
- (2) Positive electrode/hole injection layer/organic light emitting layer/negative electrode
- (3) Positive electrode/organic light emitting layer/electron injection layer/negative electrode
- (4) Positive electrode/hole injection layer/organic light emitting layer/electron injection layer/negative electrode

we can list elements for which a charge injection light absorption diffusion layer is provided at a suitable position between the positive electrode and negative electrode. These are normally layered on a substrate made from glass, plastic, etc., but there is no particular restriction on the layering sequence on the substrate, and layering can be from the positive electrode or from the negative electrode.

[0007]

Among the organic EL elements with these structures, we can list as especially preferable structures (A) Positive electrode/hole injection layer/light absorption diffusion layer/organic light emitting layer/negative electrode, (B) Positive electrode/hole injection layer/light absorption diffusion layer/organic light emitting layer/electron injection layer/negative electrode, (C) Positive electrode/light absorption diffusion layer/hole injection layer/organic light emitting layer/negative electrode, (D) Positive electrode/light absorption diffusion layer/hole injection layer/organic light emitting layer/electron injection layer/negative electrode, (E) Positive electrode/hole injection layer/organic light emitting layer/light absorption diffusion layer/negative electrode, (F) Positive electrode/hole injection layer/organic light emitting layer/electron injection layer/light absorption

diffusion layer/negative electrode, (G) Positive electrode/hole injection layer/organic light emitting layer/light absorption diffusion layer/electron injection layer/negative electrode. For organic EL elements of the aforementioned element structures the positive electrode is a transparent or semi-transparent electrode, and when the negative electrode is a metal electrode, the aforementioned structures (E), (F), and (G) are advantageous. The reason for this is that with the structures (E), (F), and (G), the light absorption diffusion layers absorb and diffuse external light only, and emitted light of the organic EL element is observed directly from the transparent electrode. Conversely, when the negative electrode is transparent or semi-transparent, and light is fetched from the negative electrode side, then the aforementioned structures (A), (B), (C), and (D) are advantageous. As will be described hereafter, it is also acceptable for the hole injection layer and electron injection layer to themselves be formed from multiple layers. Therefore, as with a structure of positive electrode/first hole injection layer/light absorption diffusion layer/second hole injection layer, it is also acceptable to make insertions between charge injection layers. Figure 1 is a cross section diagram that shows an example of the element structure when the positive electrode is transparent or semi-transparent and the negative electrode is a metal electrode for the organic EL element of the present invention, and sequentially layered on transparent substrate 1 are transparent or semi-transparent positive electrode 2, hole injection layer 3, organic light emitting layer 4, light absorption diffusion layer 5, and metal electrode negative electrode 6.

[0008]

Next, the organic EL element of the embodiment in (2) noted above has a light absorption diffusion function given to the hole injection layer and/or the electron injection layer, while the hole injection layer has both a hole injection and light absorption diffusion function and the electron injection layer has both an electron injection and light absorption diffusion function. There are a variety of structures for this kind of organic EL element, with examples including (H) Positive electrode/light absorption diffusion hole injection layer/organic light emitting layer/negative electrode, (I) Positive electrode/light absorption diffusion hole injection layer/organic light emitting layer/electron injection layer/negative electrode, (J) Positive electrode/organic light emitting layer/light absorption diffusion electron injection layer/negative electrode, and (K) Positive electrode/hole injection layer/organic light emitting layer/light absorption diffusion electron injection layer/negative electrode. For the

organic EL elements of the element structures noted above, when the positive electrode is transparent or semi-transparent and the negative electrode is a metal electrode, for the same reasons noted above, the aforementioned structures (J) and (K) are advantageous. Conversely, when the negative electrode is transparent or semi-transparent and light is fetched from the negative electrode side, the aforementioned structures (H) and (I) are advantageous. The aforementioned light absorption diffusion hole injection layer and light absorption diffusion electron injection layer can be produced by including a light absorption diffusion substance in the hole injection layer or electron injection layer.

[0009]

For the organic EL element of the present invention, as a substance having both charge injection properties and light absorption diffusion properties to form the charge injection light absorption diffusion layer, when said light absorption diffusion layer is provided on the negative electrode side from the organic light emitting layer, examples that can be used include a mixture including n-SiC or graphite, a metal oxide, and a metal of work function 4.0 eV or less to be described hereafter, a mixture of a metal oxide and an organic compound preferably used in the electron injection layer to be described later, a mixture of a metal of work function 4.2 eV or less with an organic compound preferably used as the electron injection layer to be described later (specifically a mixture such as aluminum and tris (8-hydroxyquinoline) aluminum), or a metal super fine particle (average grain diameter approximately 100 μm or less) of work function 4.0 eV or less. Furthermore, it is possible to use a compound shown by general formula (I)

[0010]

[Chemical Formula 1]

[Please refer to formula on page 4 of original Japanese document – Translator's note] (I)

[0011]

(where in the formula, R is an alkyl group, M is an alkaline metal such as sodium or potassium or an alkaline earth metal such as calcium, and n shows the valence of M) (the compound can include

water of crystallization), and the vacuum vapor deposition film of this compound absorbs visible light as noted in Unexamined Patent No. 64-17849. These substances can be used in a combination of two or more types. Among the compounds that have both the charge injection and light absorption diffusion functions noted above, a mixture of a metal oxide and the organic compound used for the electron injection layer and a mixture of a metal of work function 4.2 eV or less and the organic compound used for the electron injection layer can be used to form the light absorption diffusion electron injection layer of the embodiment of (2) noted above. Meanwhile, when providing the light absorption diffusion layer on the positive electrode side from the organic light emitting layer, as a substance having both a charge injection and light absorption diffusion function. Examples that can be used include the following: a mixture including graphite, a metal oxide, and a metal of work function 4.0 eV or greater to be described hereafter; a mixture of a metal oxide and an organic compound preferably used in the hole injection layer to be described later; a mixture of a metal of work function 4.2 eV or greater and an organic compound preferably used as the hole injection layer to be described later; a metal super fine particle (average grain diameter approximately 100 μm or less) of work function 4.0 eV or greater; or a compound that absorbs visible light such as polyacetylene. It is also acceptable to use two or more of these substances combined together. Among compounds that have both the aforementioned charge injection and light absorption diffusion functions, the mixture of a metal oxide and the organic compound used for the hole injection layer and the mixture of a metal of work function 4.2 eV or greater. The organic compound used in the hole injection layer can be used to form the light absorption diffusion hole injection layer of the embodiment of (2) noted above.

[0012]

There are no particular restrictions on the method of producing the light absorption diffusion layer for the organic EL element of the present invention. Methods such as a spin coating method, casting method, or vapor deposition method, etc. can be selected as appropriate for the substance being used, but the vacuum vapor deposition method is optimal. This is because not only is it easy to obtain an even film, but as will be described later, it is preferable that the organic light emitting layer and hole injection layer and electron injection layer be produced using a vacuum vapor deposition method. So, it is possible to produce the film without breaking the vacuum if the same production method

is used, making it possible to save production time and labor. It is also possible to prevent the mixing in of impurities. When using this vacuum vapor deposition method, the vapor deposition conditions differ according to the type of substance used for the light absorption diffusion layer, but when it is an organic compound, typically the conditions can be suitably selected from a range of heating temperature 50 to 500 °C, vacuum level 10^{-6} to 10^{-3} Pa, vapor deposition speed 0.01 to 50 nm/second, and substrate temperature 50 to 300 °C. Meanwhile, when it is an inorganic substance such as a metal, metal oxide, or graphite, the heating temperature is normally higher at 500 to 4,000 °C. Of inorganic substances, for items with a high melting point such as graphite, it is preferable to use a vapor deposition method, such as the sputtering method, electron beam vapor deposition method, or arc vapor deposition method, which can produce film even from items with a high melting point even. There are no particular restrictions regarding the film thickness of light absorption diffusion layers obtained in this way, but a range of 10 nm to 100 μm , is preferable, and a range of 10 nm to 1 μm is especially preferable.

[0013]

Next, the organic EL element of the second invention has an organic light emitting layer sandwiched as an essential structural layer between a pair of electrodes, and one of said electrodes is transparent or semi-transparent while the other has light absorption diffusion properties. To give light absorption diffusion properties to an electrode, in the case of a negative electrode, for example, the electrode can be produced from a mixture of a substance that has light absorption diffusion properties and a metal of work function 4.0 eV or less. Here, examples of metals of work function 4.0 eV or less include rare earth metals such as Ca, Li, Yb, Na, Y, Gd, Ba, Cs, Sr, or Mg as well as alkaline metals and alkaline earth metals. A specific example of this kind of negative electrode would include a mixed electrode of graphite and Li or a mixed electrode of a metal oxide and Ca. Meanwhile, in the case of a positive electrode, the electrode can be produced from a mixture of a substance having light absorption diffusion properties and a metal of work function 4.0 eV or greater. Examples of metals with a work function of 4.0 eV or greater include Au, Ni, Ag, Pt, and Cu, etc. Structures that can be used for the organic EL element of this second invention are the same structures as listed in the above items (1) through (4).

[0014]

Figure 2 is a cross section diagram that shows the structure of an example when light absorption diffusion properties are given to the negative electrode for the organic EL element of the present invention, and sequentially layered on transparent substrate 1 are transparent or semi-transparent positive electrode 2, hole injection layer 3, organic light emitting layer 4, and light absorption diffusion negative electrode 6'. Next, for the organic EL element of the present invention, we will explain the layers that differ from the ones explained so far. First, for the positive electrode, it is preferable to use as the electrode substance a high work function (4 eV or greater) metal, an alloy, or an electrically conductive compound, or a mixture of these, etc. Specific examples of this kind of electrode substance include metals such as Au, or conductive, transparent materials such as CuI, indium tin oxide (hereafter abbreviated as ITO), SnO_2 , or ZnO , etc. Said positive electrode can be produced by forming a thin film of these electrode substances using a method such as vapor deposition or sputtering, etc. When fetching light emission from this electrode, it is preferable to make the transmissivity greater than 10%, and to have the sheet resistance as an electrode be a few hundred Ω/\square or less. Furthermore, though it depends on the material, the film thickness is normally preferably 10 nm to 1 μm , and more preferably 10 to 200 nm.

[0015]

Meanwhile, as the negative electrode, a small work function (4 eV or less) metal, an alloy, a conductive compound, or a mixture of these, etc. is used as the electrode substance. Specific examples of such an electrode substance include sodium, a sodium-potassium alloy, magnesium, lithium, a magnesium-silver alloy, Al/AlO_2 , indium, and rare earth metals, etc. Said negative electrode can be produced by forming a thin film of these electrode substances using a method such as vapor deposition or sputtering, etc. It is also preferable that the electrode sheet resistance be a few hundred Ω/\square or less, and that the film thickness normally be 10 nm to 1 μm and more preferably 50 to 200 nm. For the organic EL element of the first invention, the aforementioned positive electrode and negative electrode must have at least one be transparent or semi-transparent, and for the organic EL element of the second invention, one of the positive and negative electrodes must be transparent or semi-transparent, and the other must have light absorption diffusion properties as described above.

[0016]

Also, the organic light emitting layer has functions such as (1) an injection function that can inject holes using the positive electrode or hole injection layer and can inject electrons from the negative electrode or electron injection layer when an electric field is applied, (2) a transfer function that moves the injected charge (electrons and holes) by the force of the electric field, and (3) a light emitting function that provides a place for re-bonding electrons and holes within the light emitting layer and links this to light emission. There are no particular restrictions for the type of light emitting material used for this light emitting layer, but materials known as organic light emitting materials for prior art organic EL elements can be used. Specific examples of this kind of organic light emitting material include fluorescent whitening agents such as benzothiazole, benzoimidazole, or benzooxazole, metal chelating oxynoid [*research could not confirm this term – Translator's note*] compounds, styryl benzene compounds, distyryl pyrazine derivatives, aromatic dimethyldine compounds, etc. The organic light emitting layer can be formed only by an organic light emitting material, or can also be formed by a mixture of an organic light emitting material and a hole transfer material and/or electron injection material. Specific examples of a material for the organic light emitting layer in this case includes molecular dispersion polymers in which a small volume of an organic light emitting material such as coumarin is dispersed in a polymer such as polymethyl methacrylate, bisphenol A, or polycarbonate (PC), etc., polymers in which distyryl benzene derivatives are introduced into a polycarbonate frame, or materials for which electron injection oxadiazole derivatives are dispersed in a conjugate polymer such as a polyphenylene vinyl (PPV) derivative, a polyalkylthiophene (PAT) derivative, a polyalkylfluorene (PAF) derivative, a polyphenylene (PP) derivative, or a polyallylene (PA) derivative or dispersed in a hole transfer polyvinyl carbazole.

[0017]

Next, the hole injection layer is a layer made from a hole transmission compound, it has a function of transmitting the hole injected from the positive electrode to the light emitting layer, and by interposing this hole injection layer between the positive electrode and the light emitting layer, more holes are injected into the light emitting layer with a lower electric field. In addition to this, electrons

that are injected into the light emitting layer by the negative electrode or the electron injection layer use an electron barrier interposed at the boundary of the light emitting layer and the hole injection layer to improve the light emitting efficiency of the EL elements accumulated near the boundary within this light emitting layer, making an EL element with excellent light emitting performance. There are no particular restrictions on the hole transmission compound used for this hole injection layer, and a material known as a hole transmission compound for prior art organic EL elements can be used. Specific examples of this kind of hole transmission compound include triazole derivatives, oxadiazole derivatives, imidazole derivatives, polyaryllalkane derivatives, pyrazoline derivatives, pyrazolone derivatives, phenylenediamine derivatives, arylamine derivatives, amino [acid] substitution chalcone derivatives, oxazole derivatives, styryl anthracene derivatives, fluorenone derivatives, hydrazone derivatives, stilbene derivatives, silazane derivatives, polysilane compounds, aniline polymers, and specific conductive high molecular oligomers such as thiophene oligomers.

[0018]

Furthermore, the electron injection layer has a function of transmitting electrons injected from the negative electrode to the organic light emitting layer. There are no particular restrictions on the electron transmission compound used for this electron injection layer, and a substance known as an electron transmission compound for prior art organic EL elements can be used. Specific examples of this kind of electron transmission compound include nitration fluorenone derivatives, anthraquinodimethane derivatives, diphenyl quinone derivatives, thiopyrandioxide derivatives, heterocyclic tetracarbonyl anhydrides such as naphthalene perylene, carbodiimide, fluorenylidene methane derivatives, anthrone derivatives, oxadiazole derivatives, and metal complexes of 8-quinolinol or its derivative, examples including tris (8-quinolinol) aluminum, bis (8-quinolinol) magnesium, bis (benzo-8-quinolinol) zinc, bis (2-methyl-8-quinolilate aluminum oxide, tris (8-quinolinol) indium, tris (5-methyl-8-quinolinol) aluminum, 8-quinolinol lithium, tris (5-chloro-8-quinolinol) gallium, bis (5-chloro-8-quinolinol) calcium, tris (5, 7-dichloro-8-quinolinol) aluminum, tris (5, 7-dibromo-8-quinolinol) aluminum, bis (8-quinolinol) beryllium, bis(2-methyl-8-quinolinol)beryllium, bis (8-quinolinol) zinc, bis (2-methyl-8-quinolinol) zinc, bis (8-quinolinol) tin, tris (7-propyl-8-quinolinol) aluminum. The aforementioned organic light emitting layer, hole injection layer, and electron injection layer can be formed by one layer made from one or two or

more of these materials, or can have two or more layers of a layer made from different materials layered together.

[0019]

Next, we will explain a good method for producing the organic EL element of the present invention using the example of an element having the structure of positive electrode/hole injection layer/organic light emitting layer/electron injection layer/light absorption diffusion layer/negative electrode. First, on a suitable substrate, a thin film made from a desired electrode substance such as a positive electrode substance, for example, is formed using a method such as a vapor deposition or sputtering to make a thin film that is less than 1 μm thick, preferably in the range of 10 to 200 nm, and thus the positive electrode is produced. Next, thin films made from the hole injection layer, organic light emitting layer, electron injection layer, and light absorption diffusion layer materials that are the element materials are formed sequentially on this. We already described production of the light absorption diffusion layer, and as other production methods for thin films, there are the spin coat method, casting method, and vapor deposition method, etc. However, in light of the fact that it is easy to obtain an even film and that pin holes do not occur easily, the vacuum vapor deposition method is preferable. When using this vapor deposition method to make this film thinner, the vapor deposition conditions differ according to the types of compounds used, to the desired crystal structure of a molecular deposition film, and to the association structure, etc., but generally it is preferable to select appropriately from ranges of port heating temperature 50 to 500 $^{\circ}\text{C}$, vacuum level 10^{-6} to 10^{-3} Pa, vapor deposition speed 0.01 to 50 nm/second, substrate temperature -50 to 300 $^{\circ}\text{C}$, and film thickness 5 nm to 5 μm . After forming these layers, on top of this, a thin film made from a negative electrode substance is formed using a method such as vapor deposition or sputtering so as to have a film thickness in the range of 1 μm or less, and preferably 50 to 200 nm, and the desired EL element is obtained by providing a negative electrode. For production of this EL element, the production sequence can be reversed, with production in the sequence of negative electrode, light absorption diffusion layer, electron injection layer, organic light emitting layer, hole injection layer, and positive electrode.

[0020]

Also, as a production method for an element made from a positive electrode/mixed layer/light absorption diffusion layer/negative electrode that is sandwiched between a pair of electrodes in the form of a mixture of a hole injection layer, organic light emitting layer, and electron injection layer, examples include a method of forming a thin film made from a positive electrode substance on a suitable substrate and coating this with a solution made from something like a bonding agent such as a hole injection material, light emitting material, electron injection material, polyvinyl carbazole, polycarbonate, polyarylate, polyester, or polyether, or a method of having a mixed layer for which a thin film is formed from this solution using a dip coating method, and on this is formed a light absorption diffusion layer, and on top of this is formed a thin film made from a negative electrode substance. When a direct current voltage is applied to an organic EL element obtained in this way, when a voltage of 5 to 40 V is applied with positive electrode as + and the negative electrode as -, light emission can be observed. With the reverse polarity, even if a voltage is applied, current does not flow and there is absolutely no light emission. Furthermore, when applying an alternating current voltage, light is emitted only when the positive pole is + and the negative pole is -. Note that any waveform can be used for the applied alternating current.

[0021]

[Working Example]

Next, we will give a more detailed explanation using working examples of the present invention, but the present invention is not limited in any way by these examples.

Working Example 1

An ITO electrode formed at a thickness of 100 nm on top of a glass substrate of size 25 mm x 75 mm x 1.1 mm was used as a transparent support substrate. After doing ultrasound cleaning of this for 30 minutes using isopropyl alcohol, a pure water rinse was done for 30 minutes, and finally, ultrasound cleaning was again done for 30 minutes using isopropyl alcohol. Next, this transparent support substrate was fixed to a substrate holder of a vacuum vapor deposition device available on the market (Ulvac, Inc.), 200 mg of N, N'-diphenyl-N, N'-bis-(3-methylphenyl)-[1, 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine (TPD) was put into a resistance heating port made of molybdenum, and 200 mg of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum complex (Alq) was put into a different resistance heating port made

of molybdenum. Also, graphite was set on an arc vapor deposition device. After reducing the pressure in the vacuum chamber to 1×10^{-4} Pa, the port with TPD in it was heated and the TPD was deposited on the substrate to form a hole injection layer of film thickness 60 nm. Then, from the other port, Alq was vapor deposited to form a 60 nm multi-layer light emitting layer. 30 nm of graphite was deposited on this using the arc vapor deposition method, providing a light absorption diffusion layer.

[0022]

Next, this was fetched from the vacuum chamber, a stainless steel mask was placed on the aforementioned light emitting layer, and this was once again fixed to the substrate holder. 0.5 g of silver wire were placed in a tungsten basket, and 1 g of magnesium ribbon was placed in another molybdenum port, after which the vacuum chamber pressure was reduced to 1×10^{-4} Pa, and the magnesium and silver were vapor deposited at an atomic ratio of 10:1 to produce a negative electrode. When we found the contrast using the method shown below for an element obtained in this way, the contrast was 80.

Contrast Measuring Method

First, under the fluorescent light of a normal laboratory, while the element was placed with the light emitting surface facing up on a designated platform, an incandescent light bulb (100 W) was placed at a distance of approximately 50 cm from the element slanting upward. Then, while the incandescent light was left on, a voltage of 9 V was applied to the element, and the brightness when said element was emitting light and the brightness when voltage was not applied to the element were measured by a color tone color difference meter (Minolta Co. Ltd. CS-100), and the contrast was calculated by the formula:

Contrast = [Brightness when voltage is applied (during light emission)]/[Brightness when voltage is not applied (when no light is emitted)]

Note that the optical environment during brightness measurement was a representative optical environment modeled on a case of actually using an organic EL element.

[0023]

Working Example 2

Other than the fact that a graphite layer was not provided, deposition up to the Alq layer was done in the same manner as working example 1. Next, lithium was put into the molybdenum port, graphite was set in the arc vaporization device, the vacuum level was reduced to 1×10^{-4} Pa, joint vapor deposition of lithium and graphite was done to achieve an atomic ratio of 1:99, and a lithium and graphite mixed electrode (Li concentration 1 atomic %, negative electrode that has light absorption diffusion properties) was provided on the Alq layer. When contrast for an element obtained in this way was found in the same manner as that used for working example 1, the contrast was 78.

[0024]

Comparative Example 1

Other than not providing a light absorption diffusion layer (graphite layer) as for working example 1, an organic EL element was produced in the same way as working example 1, and when the contrast of this element was found, compared to the elements obtained in working examples 1 and 2, the contrast was markedly lower at 11.

[0025]

[Merits of the Invention]

The organic EL element of the present invention prevents reflection of external light and markedly improves contrast by providing a light absorption diffusion layer together with the organic light emitting layer between a pair of electrodes, or by having one of the pair of electrodes have light absorption diffusion properties. The organic EL element of the present invention can be suitably used as a light emitting element for various display devices.

[Brief Explanation of the Drawings]

Figure 1 is a cross section diagram showing the structure of an example of an organic EL element of the present invention.

Figure 2 is a cross section diagram showing the structure of another example of an organic EL element of the present invention.

Key:

- 1 Transparent substrate
- 2 Transparent or semi-transparent positive electrode
- 3 Hole injection layer
- 4 Organic light emitting layer
- 5 Light absorbing diffusion layer
- 6 Negative electrode
- 6' Light absorption diffusion negative electrode

[Please see figures in original document – Translator's note]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-222374

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/22			H 0 5 B 33/22	
33/28			33/28	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-24331

(22) 出願日 平成7年(1995)2月13日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 中村 浩昭

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 外光の反射を防止し、コントラストを向上させた有機エレクトロルミネッセンス素子 (E L 素子) を提供すること。

【構成】 少なくとも一つが透明又は半透明である一対の電極の間に、有機発光層と電荷注入性光吸収拡散層とを挟持してなる有機E L 素子、並びに、一対の電極の間に、有機発光層を挟持する有機E L 素子において、該電極のいずれか一方が透明又半透明であり、かつ残りが光吸収拡散性を有する有機E L 素子である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つが透明又は半透明である一対の電極の間に、有機発光層と電荷注入性光吸収拡散層とを挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 一対の電極の間に、(a)有機発光層と(b)正孔注入層及び／又は電子注入層と(c)電荷注入性光吸収拡散層とを挟持してなる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 素子構成が(イ)陽極／正孔注入層／光吸収拡散層／有機発光層／陰極、(ロ)陽極／正孔注入層／光吸収拡散層／有機発光層／電子注入層／陰極、

(ハ)陽極／光吸収拡散層／正孔注入層／有機発光層／陰極、(ニ)陽極／光吸収拡散層／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極、(ホ)陽極／正孔注入層／有機発光層／光吸収拡散層／陰極、(ヘ)陽極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／光吸収拡散層／陰極、又は(ト)陽極／正孔注入層／有機発光層／光吸収拡散層／電子注入層／陰極である請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 一対の電極の間に、有機発光層と、正孔注入層及び／又は電子注入層とを挟持する素子構成において、正孔注入層及び／又は電子注入層が光吸収拡散性を有するものである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 一対の電極の間に、有機発光層を挟持する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該電極のいずれか一方が透明又は半透明であり、かつ残りが光吸収拡散性を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス（以下、ELと略記する）素子に関し、さらに詳しくは、一対の電極の間に有機発光層と共に光吸収拡散層を設けるか、又は一対の電極のいずれか一方を光吸収拡散性を有するものにするにより、外光の反射を防止し、コントラストを著しく向上させた有機EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くしうるために、次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的になされている。上記有機EL素子は、発光層を少なくとも含む有機化合物層と、この有機

化合物層を挟持する一対の電極とを備えたものであって、具体的には、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。該正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入層は陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。そして、該正孔注入層を発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、正孔注入層が電子を輸送しないので、正孔注入層と発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。

【0003】このような構成の有機EL素子においては、一対の電極間に電圧を印加すると、発光層において、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔との再結合によって励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放つ。そして、一対の電極のうち少なくとも一方は半透明であって、光はこの透明又は半透明の電極を通して外部へ放出される。しかしながら、従来の有機EL素子においては、前記したように、有機発光層と、場合により設けられる正孔注入層や電子注入層などからなる有機機能層へ電圧を印加することにより、発光させ、この光を透明基板側から取り出していたので、例えば金属系陰極からの外光の反射により、コントラストが著しく低下するという問題があった。また、無機EL素子においても同様な問題があった。このような問題を解決するために、例えば電極の外側に光吸収拡散層を有する有機EL素子が提案されている（特開平6-5367号公報）。しかしながら、このEL素子においては、金属系電極を半透明になるように薄く作製する必要があり、その結果該電極からの電荷の注入性が低下するのを免れないという問題があった。一方、光吸収層又は光吸収性電極を有する無機EL素子が開示されているが（国際特許公開94-14298号，同94-14299号）、この無機EL素子は、発光層が絶縁層に挟まれた構造であるので、そこに開示されている材料は、有機EL素子のように電荷の注入により発光するものには、応用することができない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の有機EL素子をもつ欠点を改良し、外光の反射を防止し、コントラストを著しく向上させた有機EL素子を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、コントラストを向上させた有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、少なくとも一つが透明又は半透明である一対の電極の間に、有機発光層と共に、電荷注入性光吸収

拡散層を設けたもの、又は一対の電極のいずれか一方が透明又は半透明で、残りが光吸収拡散性を有するものが、その目的に適合しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明の第一の目的は、少なくとも一つが透明又は半透明である一対の電極の間に、有機発光層と電荷注入性光吸収拡散層とを挟持してなる有機EL素子を提供することにある。第二の目的は、一対の電極の間に、有機発光層を挟持する有機EL素子において、該電極のいずれか一方が透明又は半透明であり、かつ残りが光吸収拡散性を有することを特徴とする有機EL素子を提供することにある。第一の発明の有機EL素子は、一対の電極の間に、有機発光層と電荷注入性光吸収拡散層とを必須構成層として挟持するものである。この素子において、上記一対の電極は、少なくとも一方が透明又は半透明であることが必要であり、また、有機EL素子は、通常ガラスやプラスチック製の基板上に電極及び各層を積層して作製されるので、該基板に接触している電極のみが透明又は半透明である場合は、基板も透明又は半透明であることが必要である。上記電荷注入性光吸収拡散層は、光吸収拡散性と電荷注入性の両機能を有するものであり、ここで、光吸収拡散性とは、可視光を吸収又は拡散させる作用をいい、一方、電荷注入性とは、電子又は正孔を電極や電荷注入層から受け取り、光吸収拡散層と接している電荷注入層や発光層へ渡す作用のことである。有機EL素子においては、陽極からの正孔が場合により設けられる正孔注入層を通して発光層へ注入され、一方陰極からの電子が場合により設けられる電子注入層を通して発光層へ注入され、ここで電子と正孔とが再結合することによって発光が生じるものであるから、両電極の間に設けられる光吸収拡散層も電荷注入性を有することが必要である。すなわち、陰極と発光層との間に光吸収拡散層を設ける場合は、該光吸収拡散層は、電荷注入性のうち、少なくとも電子の注入性を備えていることが必要であり、逆に陽極と発光層との間に光吸収拡散層を設ける場合は、該光吸収拡散層は、電荷注入性のうち、少なくとも正孔の注入性を備えていることが必要である。

【0006】この第一の発明の有機EL素子には、様々な態様があるが、例えば(1)一対の電極の間に、有機発光層を必須構成層として含む有機機能層を挟持する従来の有機EL素子において、一対の電極の間に、さらに電荷注入性光吸収拡散層を設けたもの、及び(2)一対の電極の間に、有機発光層と、正孔注入層及び／又は電子注入層とを含む有機機能層を挟持する従来の有機EL素子において、正孔注入層及び／又は電子注入層に光吸収拡散性の機能をもたせたものを、好ましい態様として挙げることができる。上記(1)の態様における有機EL素子の構成については、一対の電極の間に、有機発光層と電荷注入性光吸収拡散層とを必須構成層として挟持する構成のものであればよく、特に制限はないが、例え

ば一対の電極の間に、(a)有機発光層と(b)正孔注入層及び／又は電子注入層と(c)電荷注入性光吸収拡散層とを挟持してなるものを好ましく挙げることができる。このようなものの具体例としては、

- ①陽極／有機発光層／陰極、
 - ②陽極／正孔注入層／有機発光層／陰極、
 - ③陽極／有機発光層／電子注入層／陰極、
 - ④陽極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極、
- などの素子構成において、陽極と陰極との間の適当な位置に電荷注入性光吸収拡散層を設けたものを挙げることができる。これらは、通常ガラスやプラスチック製の基板上に積層されるが、基板への積層順序については特に制限はなく、陽極から積層しても陰極から積層してもよい。

【0007】これらの構成の有機EL素子の中で、特に好ましいものとして、(イ)陽極／正孔注入層／光吸収拡散層／有機発光層／陰極、(ロ)陽極／正孔注入層／光吸収拡散層／有機発光層／電子注入層／陰極、(ハ)陽極／光吸収拡散層／正孔注入層／有機発光層／陰極、(ニ)陽極／光吸収拡散層／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極、(ホ)陽極／正孔注入層／有機発光層／光吸収拡散層／陰極、(ヘ)陽極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／光吸収拡散層／陰極、又は(ト)陽極／正孔注入層／有機発光層／光吸収拡散層／電子注入層／陰極の構成のものを挙げることができる。上記素子構成の有機EL素子において、陽極が透明又は半透明の電極で、陰極が金属系電極である場合は上記(ホ)、(ヘ)、(ト)の構成が有利である。この理由は、(ホ)、(ヘ)、(ト)の構成では光吸収拡散層が外光のみを吸収散乱し、有機EL素子の発光は直接透明電極から観測されるからである。逆に陰極が透明若しくは半透明で、陰極側から光を取り出す場合は、上記(イ)、(ロ)、(ハ)又は(ニ)の構成が有利である。又後述するように正孔注入層や電子注入層はそれぞれ複数の層からなっているてもよい。したがって陽極／第1の正孔注入層／光吸収拡散層／第2の正孔注入層のように電荷注入層の間に挿入されていてもよい。図1は本発明の有機EL素子において、陽極が透明又は半透明の電極で、陰極が金属系電極である場合の素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板1上に、透明又は半透明の陽極2、正孔注入層3、有機発光層4、光吸収拡散層5及び金属系電極からなる陰極6が順次積層されている。

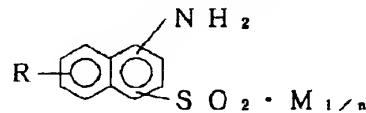
【0008】次に、上記(2)の態様における有機EL素子は、正孔注入層及び／又は電子注入層に、光吸収拡散性の機能をもたせたものであり、正孔注入層は正孔注入性と光吸収拡散性の両機能を有し、電子注入層は電子注入性と光吸収拡散性の両機能を有することになる。このような有機EL素子の構成としては、様々なものがあるが、例えば(チ)陽極／光吸収拡散性正孔注入層／有

5

6

機発光層／陰極、(リ)陽極／光吸収拡散性正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極、(ヌ)陽極／有機発光層／光吸収拡散性電子注入層／陰極、(ル)陽極／正孔注入層／有機発光層／光吸収拡散性電子注入層／陰極などを挙げることができる。上記素子構成の有機EL素子において、陽極が透明又は半透明の電極で、陰極が金属系電極である場合は、前記と同様の理由により、上記(ヌ)及び(ル)の構成が有利であり、逆に陰極が透明若しくは半透明で、陰極側から光を取り出す場合は、上記(チ)及び(リ)の構成が有利である。上記光吸収拡散性正孔注入層や光吸収拡散性電子注入層は、光吸収拡散性物質を正孔注入層や電子注入層に含有させることにより、作製することができる。

【0009】本発明の有機EL素子において、電荷注入*



【0011】〔式中、Rはアルキル基、Mはナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属又はカルシウムなどのアルカリ土類金属、nはMの価数を示す。〕で表される化合物(結晶水を含んでいてもよい)を用いることができ、この化合物の真空蒸着膜は、特開昭64-17849号公報に記載されているように可視光を吸収する。これらの物質は二種以上組み合わせ用いてもよい。上記電荷注入性と光吸収拡散性の両方の機能を有する化合物の中で、金属酸化物と電子注入層に用いられる有機化合物との混合物及び仕事関数4.2 eV以下の金属と電子注入層に用いられる有機化合物との混合物は前記(2)の態様における光吸収拡散性電子注入層の形成にも用いることができる。一方、光吸収拡散層を有機発光層より陽極側に設ける場合、電荷注入性と光吸収拡散性の両方の機能を有する物質としては、例えば黒鉛をはじめ、金属酸化物と後述する仕事関数4.0 eV以上の金属との混合物、金属酸化物と後述する正孔注入層に好ましく用いられる有機化合物との混合物、仕事関数4.2 eV以上の金属と後述する正孔注入層に好ましく用いられる有機化合物との混合物、仕事関数4.0 eV以上の金属超微粒子(平均粒径約100 μm以下)、あるいはポリアセチレンなどの可視光に吸収をもつ化合物などが挙げられる。またこれらの物質は二種以上組み合わせ用いてもよい。上記電荷注入性と光吸収拡散性の両方の機能を有する化合物の中で、金属酸化物と正孔注入層に用いられる有機化合物との混合物及び仕事関数4.2 eV以上の金属と正孔注入層に用いられる有機化合物との混合物は、前記(2)の態様における光吸収拡散性正孔注入層の形成にも用いることができる。

【0012】本発明の有機EL素子における光吸収拡散層の作製方法については特に制限はなく、使用する物質に応じてスピンコート法、キャスト法、蒸着法などの中

*性光吸収拡散層を形成する電荷注入性と光吸収拡散性の両方の機能を有する物質としては、該光吸収拡散層を有機発光層より陰極側に設ける場合、例えばn-SiCや黒鉛をはじめ、金属酸化物と後述する仕事関数4.0 eV以下の金属との混合物、金属酸化物と後述する電子注入層に好ましく用いられる有機化合物との混合物、仕事関数4.2 eV以下の金属と後述する電子注入層として好ましく用いられる有機化合物との混合物(具体的にはアルミニウムとトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムとの混合物など)、仕事関数4.0 eV以下の金属超微粒子(平均粒径約100 μm以下)などが挙げられる。さらに、一般式(I)

【0010】

【化1】

・・・(I)

から適宜選び用いることができるが、特に真空蒸着法が好適である。これは、均質な膜が得やすい上、後述のように有機発光層や正孔注入層や電子注入層が真空蒸着法で作製することが望ましいことから、同じ方法で作製すると真空を破らずに製膜することができ、作製時間や労力の節約が可能で、かつ不純物の混合を防ぐことができるからである。この真空蒸着法を採用する場合、蒸着条件は光吸収拡散層に用いられる物質の種類に応じて異なるが、有機化合物の場合では、一般に加熱温度は50～500℃、真空度は $10^{-6} \sim 10^{-3}$ Pa、蒸着速度は0.01～50 nm/秒、基板温度50～300℃の範囲で適宜選ぶことができる。一方、金属、金属酸化物、黒鉛などの無機物の場合では、加熱温度は、通常500～4,000℃と高くなる。無機物のうち、黒鉛などの高融点のものは、蒸着法の中でも特に高融点のものを製膜することができるスパッタリング法、電子ビーム蒸着法、アーク蒸着法が好ましい。このようにして得られた光吸収拡散層の膜厚については特に制限はないが、10 nm～100 μmの範囲が好ましく、特に10 nm～1 μmの範囲が好適である。

【0013】次に、第二の発明の有機EL素子は、一対の電極の間に有機発光層を必須構成層として挟持し、かつ該電極のいずれか一方が透明又は半透明で、残りが光吸収拡散性を有するものである。電極に光吸収拡散性をもたせるには、例えば陰極の場合は、光吸収拡散性を有する物質と仕事関数4.0 eV以下の金属との混合物で電極を作製すればよい。ここで、仕事関数4.0 eV以下の金属としては、例えばCa, Li, Yb, Na, Y, Gd, Ba, Cs, Sr, Mgなどの希土類金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属が挙げられる。このような陰極の具体例としては、黒鉛とLiとの混合電極や金属酸化物とCaとの混合電極などを挙げることができる。一

方、陽極の場合は、光吸収拡散性を有する物質と仕事関数4.0 eV以上の金属との混合物で電極を作製すればよい。仕事関数4.0 eV以上の金属としては、例えばAu, Ni, Ag, Pt, Cuなどが挙げられる。この第二の発明の有機EL素子の構成としては、前記①～④で例示したものと同一ものを挙げることができる。

【0014】図2は、本発明の有機EL素子において、陰極に光吸収拡散性をもたせた場合の一例の構成を示す断面図であり、透明基板1上に、透明又は半透明の陽極2、正孔注入層3、有機発光層4及び光吸収拡散性陰極6'が順次積層されている。次に本発明の有機EL素子において、これまで説明したもの以外の各層について説明する。まず、陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物などを電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド(以下、ITOと略記する)、 SnO_2 、 ZnO などの誘電性透明材料などが挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm 、特に10～200 nmの範囲が好ましい。

【0015】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物などを電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、Al/AlO₂、インジウム、希土類金属などが挙げられる。該陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm～1 μm 、特に50～200 nmの範囲が好ましい。なお、第一の発明の有機EL素子においては、上記陽極及び陰極の少なくとも一方が透明又は半透明であることが必要であり、また、第二の発明の有機EL素子においては、陽極及び陰極のいずれか一方が透明又は半透明であり、かつ残りが前記したように光吸収拡散性を有することが必要である。

【0016】また、有機発光層は(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。この発光層に用いられる発光材

料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子における有機発光材料として公知のものをを用いることができる。このような有機発光材料の具体例としては、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤や、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物、ジスチリルピラジン誘導体、芳香族ジメチリジン化合物などが挙げられる。有機発光層は、有機発光材料のみによって形成する他、有機発光材料と正孔輸送材料及び/又は電子注入材料との混合物などにより形成してもよい。この場合の有機発光層の材料の具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ビスフェノールA、ポリカーボネート(PC)などのポリマー中にクマリンなどの有機発光材料を少量分散させた分子分散ポリマー系や、ポリカーボネート骨格中にジスチリルベンゼン誘導体を導入したポリマー系、あるいはポリフェニレンビニル(PPV)誘導体系、ポリアルキルチオフェン(PAT)誘導体系、ポリアルキルフルオレン(PAF)誘導体系、ポリフェニレン(PP)誘導体系、及びポリアリレン(PA)誘導体系などの共役ポリマー中や正孔輸送性のポリビニルカルバゾール中に電子注入性のオキサジアゾール系誘導体を分散させた系などが挙げられる。

【0017】次に、正孔注入層は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。その上、発光層に陰極又は電子注入層により注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積されEL素子の発光効率を向上させ、発光性能の優れたEL素子とする。この正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物については特に制限はなく、従来有機EL素子における正孔伝達化合物として公知のものをを使用することができる。このような正孔伝達化合物の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系化合物、アニリン系重合体、チオフェンオリゴマーなどの特定の導電性高分子オリゴマーなどが挙げられる。

【0018】さらに、電子注入層は、陰極より注入される電子を有機発光層に伝達する機能を有している。この電子注入層に用いられる電子伝達化合物については特に制限はなく、従来有機EL素子における電子伝達化合物として公知のものをを使用することができる。このような電子伝達化合物の具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニル

キノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、さらには8-キノリノール又はその誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキソド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)ベリリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノール)ベリリウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)亜鉛、ビス(8-キノリノール)スズ、トリス(7-プロピル-8-キノリノール)アルミニウムなどが挙げられる。なお、上記有機発光層、正孔注入層及び電子注入層は、それぞれの材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されていてもよく、あるいは異なる材料からなる層を二層以上積層したものであってもよい。

【0019】次に、本発明の有機EL素子の好適な作製方法について、陽極/正孔注入層/有機発光層/電子注入層/光吸収拡散層/陰極の構成を有する素子を例に挙げて説明する。まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、有機発光層、電子注入層、光吸収拡散層の材料からなる薄膜を順次形成させる。光吸収拡散層の作製についてはすでに述べたが、その他の薄膜の作製方法としては、スピンコート法、キャスト法、蒸着法などがある。しかし均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度 $50\sim 500^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下好ましくは $50\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、光吸収拡散層、電子注入層、有

機発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【0020】また、一对の電極間に正孔注入層、有機発光層、電子注入層を混合させた形で挟持する陽極/混合層/光吸収拡散層/陰極からなる素子の作製方法としては、例えば適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリエーテルなどの結着剤などからなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ混合層とし、その上に光吸収拡散層を形成し、さらに陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 $5\sim 40\text{V}$ 程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+、負極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

$25\text{mm}\times 75\text{mm}\times 1.1\text{mm}$ のサイズのガラス基板上に、ITO電極を 100nm の厚さに製膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄したのち、純水で30分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した。次に、この透明支持基板を市販の真空蒸着装置〔日本真空技術(株)製〕の基板ホルダーに固定し、モリブテン製抵抗加熱ポートにN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD) 200mg を入れ、別のモリブテン製抵抗加熱ポートにトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体(A1q) 200mg を入れた。また、黒鉛をアーク蒸着装置にセットした。真空チャンバー内を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧したのち、TPD入りのポートを加熱してTPDを基板上に堆積させ、膜厚 60nm の正孔注入層を形成した。次いで、もう一つのポートより、A1qを発光層として 60nm 積層蒸着した。この上に黒鉛をアーク蒸着法により 30nm 堆積させ、光吸収拡散層を設けた。

【0022】次に、これを真空槽から取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。タングステン製バスケットに銀ワイヤー 0.5g を入れ、別のモリブテン製ポートにマグネシウムリボン 1g を入れたのち、真空槽内を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧して、マグネシウムと銀を原子比1

11

0:1で蒸着して陰電極を作製した。このようにして得られた素子について、以下に示す方法によりコントラストを求めたところ、80であった。

<コントラストの測定方法>まず、通常の実験室内の蛍光灯点灯下で、所定の台上に発光面を上にして素子を置くとともに、この素子の斜め上約50cmの距離に白熱電球(100W)を配置した。そして、白熱電球を点灯しながら、素子に9Vの電圧を印加して、該素子を発光させたときの輝度と、素子に電圧を印加していないときの輝度とを、色彩色差計(ミノルタカメラ社製CS-100)により測定し、式

コントラスト＝〔電圧印加時(発光時)の輝度〕／〔電圧を印加していないとき(非発光時)の輝度]

よりコントラストを算出した。なお、輝度測定時の光学的環境は、有機EL素子が実際に使用される際の代表的な光学的環境を模したものである。

【0023】実施例2

黒鉛層を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にしてAlq層まで堆積させた。次にモリブデン製ポートにリチウムを入れ、黒鉛をアーク蒸発装置にセットし、真空度 1×10^{-4} Paに減圧してリチウムと黒鉛を、原子比1:99になるように共蒸着し、リチウムと黒鉛の混合電極(Li濃度1原子%，光吸収拡散性を有する陰電極)をAlq層の上に設けた。このようにして得られた素子について、実施例1と同様にしてコントラストを求めたところ、78であった。

【0024】比較例1

12

実施例1において、光吸収拡散層(黒鉛層)を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、そのコントラストを求めたところ、11であり、実施例1及び実施例2で得られた素子に比べて、著しく低かった。

【0025】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、一対の電極の間に有機発光層と共に光吸収拡散層を設けるか、又は一対の電極のいずれか一方を光吸収拡散性を有するものにするにより、外光の反射を防止し、コントラストを著しく向上させたものである。本発明の有機EL素子は、各種表示装置における発光素子として好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

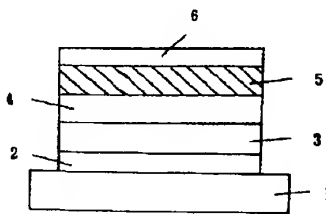
【図1】 本発明の有機EL素子の一例の構成を示す断面図である。

【図2】 本発明の有機EL素子の別の例の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1：透明基板
- 2：透明又は半透明の陽極
- 3：正孔注入層
- 4：有機発光層
- 5：光吸収拡散層
- 6：陰極
- 6'：光吸収拡散性陰極

【図1】



【図2】

